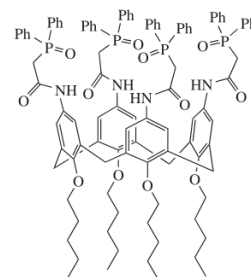


## 09. Волшебные нанокорзинки (12 баллов)

Каликсарены – молекулярные «нанокорзинки» – помогают выделять некоторые f-элементы из водного раствора при экстракции\*. При этом коэффициент извлечения\*\* f-элемента  $\alpha$  при однократной процедуре экстракции рассчитывается по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{V_w}{DV_o}}, \quad \text{где } V_w - \text{объем исходного водного раствора элемента, } V_o - \text{объем органического растворителя, } D - \text{коэффициент распределения***.}$$



1. Рассчитайте коэффициент извлечения  $\alpha$  катионов нептуния органическим растворителем с каликс[4]ареном (см. рис.), если известно, что  $D = 1,1$  и  $V_o = V_w$ . (1 балл)

2. Во сколько раз объем  $V_o$  должен быть больше исходного  $V_w$ , чтобы при однократной процедуре экстракции для нептуния достигалась величина  $\alpha = 0,95$ ? (1 балл)

Наравне с однократной применяют также многократную экстракцию, когда для каждой следующей операции берут новую порцию органического растворителя.

3. Выразите через  $\alpha$ , какая доля нептуния (от содержавшегося в исходном водном растворе) извлекается на первом  $\alpha_1$ , втором  $\alpha_2$ , ...,  $n$ -ом  $\alpha_n$  этапе экстракции. (1,5 балла) Каков суммарный коэффициент извлечения  $\alpha_{\text{sum}}$  после  $n$ -кратной экстракции? (1,5 балла)

4. Сколько раз необходимо повторить экстракцию (при условии  $V_o = V_w$  на каждом этапе), чтобы суммарный коэффициент извлечения нептуния достиг величины  $\alpha_{\text{sum}} \approx 0,95$ ? (1,5 балла) Во сколько раз затраченный объем растворителя меньше, чем при однократной экстракции с  $\alpha = 0,95$ ? (1 балл)

5. Имеется ограниченный объем растворителя с каликсареном ( $V_o = kV_w$ ), который можно разделить на  $n$  равных порций и провести  $n$  последовательных экстракций. Каков при этом будет предельный суммарный коэффициент извлечения  $\alpha_{\text{sum}}$ ? (3,5 балла) Каким должен быть коэффициент  $k$ , чтобы достичь при таком подходе  $\alpha_{\text{sum}} = 0,95$ ? (1 балл)

Подсказка:  $\lim_{x \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{c}{x}\right)^x = e^c$ .

\*Экстракция – в данном случае: метод извлечения, основанный на процессе переноса некоторого вещества из водного раствора в органический растворитель.

\*\*Коэффициент извлечения  $\alpha$  – доля вещества, которая перешла в органическую фазу в ходе экстракции.

\*\*\*Коэффициент распределения экстрагируемого вещества между водной и органической фазами  $D$  характеризует процесс извлечения, и в данном случае является константой.

Ответ.

$$1. \alpha = \frac{1}{1 + \frac{V_w}{DV_o}} = \frac{1}{1 + \frac{V}{1,1V}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1,1}} = 0,524$$

$$2. \alpha = \frac{1}{1 + \frac{V_w}{DV_o}}, \frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{V_w}{DV_o}, \frac{V_w}{DV_o} = \frac{1}{\alpha} - 1, \frac{V_w}{V_o} = D\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right), \frac{V_o}{V_w} = \frac{1}{D(1/\alpha - 1)} = \frac{\alpha}{D(1 - \alpha)}$$

$$\frac{V_o}{V_w} = \frac{0,95}{1,1(1 - 0,95)} = 17,3$$

3. Найдем в общем виде выражение для коэффициента экстракции на **n**-ном этапе:

$$a_1 = \alpha,$$

$a_2 = a_1(1 - a_1) = \alpha(1 - \alpha)$  (извлекаем с коэффициентом  **$\alpha$**  из того, что осталось после первого извлечения:  $1 - \alpha$ )

$$a_3 = a_1(1 - a_1 - a_2) = a_1(1 - a_1 - a_1(1 - a_1)) = a_1(1 - 2a_1 + a_1^2) = a_1(1 - a_1)^2 = \alpha(1 - \alpha)^2$$

...

$$a_n = \alpha(1 - \alpha)^{n-1}$$

$$a_{\text{sum}} = \sum_{k=1}^{k=n} a_k \text{ (по определению). Тогда}$$

$$a_{\text{sum}} = \sum_{k=1}^{k=n} a_k = \sum_{k=1}^{k=n} \alpha(1 - \alpha)^{k-1} = \alpha \frac{1 - (1 - \alpha)^n}{1 - (1 - \alpha)} = 1 - (1 - \alpha)^n \text{ (сумма геометрической прогрессии)}$$

$$4. 1) a_{\text{sum}} = 1 - \left(1 - \frac{1}{1 + 1/D}\right)^n = 1 - \left(1 - \frac{D}{1 + D}\right)^n = 1 - \frac{1}{(1 + D)^n}$$

$$\frac{1}{(1 + D)^n} = 1 - a_{\text{sum}}$$

$$-n \ln(1 + D) = \ln(1 - a_{\text{sum}})$$

$$n = -\frac{\ln(1 - a_{\text{sum}})}{\ln(1 + D)}$$

$$n = -\frac{\ln 0,05}{\ln 2,1} = 4,04 \approx 4$$

2) При экстракции малыми порциями затраты меньше в  $\frac{17,5}{1 \cdot 4} = 4,375$  раза.

5. 1) На каждый шаг экстракции применяется  $V_o = \frac{kV_w}{n}$ , тогда коэффициент извлечения

$$\text{равен } \alpha = \frac{1}{1 + n/kD}$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (a_{\text{sum}}) = \lim_{n \rightarrow \infty} (1 - (1 - \alpha)^n) = 1 - \lim_{n \rightarrow \infty} \left( 1 - \frac{1}{1 + n/kD} \right)^n = 1 - \lim_{n \rightarrow \infty} \left( \frac{n}{kD + n} \right)^n = 1 - \frac{1}{\lim_{n \rightarrow \infty} \left( \frac{kD + n}{n} \right)^n} =$$

$$= 1 - \frac{1}{\lim_{n \rightarrow \infty} \left( \frac{kD}{n} + 1 \right)^n} = 1 - \frac{1}{e^{kD}} = 1 - e^{-kD} = 1 - e^{-1,1k}$$

$$1 - e^{-1,1k} = 0,95,$$

$$-1,1k = \ln 0,05,$$

**k = 2,72** (то есть, в предельном случае нам понадобится всего **2,72V<sub>o</sub>** органической фазы вместо **17,3V<sub>o</sub>** при однократной процедуре экстракции).